

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-193753

(43)Date of publication of application : 23.08.1991

(51)Int.Cl.

C07C243/34
C08G 59/50

(21)Application number : 02-201875

(71)Applicant : AJINOMOTO CO INC

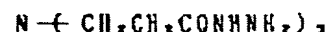
(22)Date of filing : 30.07.1990

(72)Inventor : HIRAI KIYOMIKI
TAKEUCHI KOJI
ITO NOBUO
ABE MASAHIRO**(54) NEW HYDRAZIDE AND LATENT CURING AGENT COMPRISING THE SAME COMPOUND FOR EPOXY RESIN**

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound of the formula.

USE: The compound of the formula is useful as a latent curing agent for epoxy resin having low temperature fast curability and excellent storage stability.

PREPARATION: The compound of the formula is obtained by reacting hydrazine hydrate with ammonia triacrylic ester adduct derived from ammonia and ≥ 3 times mole of an alkyl acrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平3-193753

⑤ Int. Cl.⁵C 07 C 243/34
C 08 G 59/50

識別記号

N J A

庁内整理番号

8318-4H
8416-4J

④ 公開 平成3年(1991)8月23日

審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 新規なヒドラジド及びその化合物からなるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤

⑰ 特 願 平2-201875

⑱ 出 願 昭57(1982)10月12日

⑲ 特 願 昭57-178868の分割

⑳ 発 明 者 平 井 清 幹 神奈川県川崎市川崎区観音2丁目20-8
 ㉑ 発 明 者 竹 内 光 二 神奈川県横浜市旭区上白根町806-40
 ㉒ 発 明 者 伊 藤 信 男 神奈川県中郡大磯町生沢264番地の5
 ㉓ 発 明 者 阿 部 正 博 神奈川県川崎市幸区鹿島田958
 ㉔ 出 願 人 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目5番8号

明 細 書

1. 発明の名称

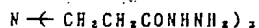
新規なヒドラジド及びその化合物からなる
エポキシ樹脂用潜在性硬化剤

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式で表わされるヒドラジド



(2) 下記式で表わされるヒドラジドからなるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤



3. 発明の詳細な説明

本発明は特定のヒドラジド及び該ヒドラジドからなるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤に関し、特に低温速硬化性を有し、且つ貯蔵安定性に優れたエポキシ樹脂用潜在性硬化剤に関する。

エポキシ樹脂は酸無水物硬化剤あるいはアミン系硬化剤等を用いて硬化させることにより、機械

的、電気的および化学的性質の優れた硬化物を与えるため電気絶縁材料、各種成形品、接着剤あるいは塗料などとして極めて広範囲に亘って實用されている。ところがアミン化合物を配合したエポキシ樹脂組成物は貯蔵安定性に乏しく、また酸無水物硬化剤を配合したエポキシ樹脂組成物は常温では比較的安定であるが、その反面、硬化に際してかなり高温、長時間の加熱を必要とする欠点がある。そのため、通常は第3アミン、第4アンモニウム化合物あるいは有機金属塩などの硬化促進剤を併用して硬化時間を短縮することが広く行なわれている。しかしながら硬化促進剤を添加すると硬化性は向上するが、貯蔵安定性が著しく損なわれているという欠点が生じてしまう。そこで比較的低温では安定で、ゲル化せず加熱時には速やかに硬化するといわれる潜在性硬化剤が強く望まれている。そこで潜在性硬化剤としてこれまでいくつが提案されており、その代表的化合物としてはジシアングリアミド、二塩基酸ヒドラジド、三フッ化ホウ素-アミンアダクト、グアナミン類、メ

ラミン等が挙げられる。しかし、ジシアンジアミド、二塩基酸ヒドラジド、グアナミン類は貯蔵安定性に優れているが、150℃以上の高温、長時間硬化を必要とする欠点があり、又、三フッ化ホウ素-アミンアグクトは吸湿性が大きく、硬化物の諸特性にも悪影響を与え、現在まで潜在性硬化剤として、低温、速硬化で且つ貯蔵安定性に優れた化合物はほとんど知られていない。

本発明者は、低温、速硬化性を有し、且つ貯蔵安定性に優れた潜在性硬化剤を開発すべく、鋭意検討した結果、次記に示す式のヒドラジドが本目的に合致した優れた潜在性硬化剤であることを見出し、本発明を完成した。



上記式表示のヒドラジドは文献未載の新規物質で、アンモニアとこれに対して3倍モル以上のアクリル酸アルキルエステルから誘導されるアンモニアのアクリル酸エステル3付加物(Ⅱ)に抱水ヒドラジンを作用せしめることによって容易に得るこ

所定量配合したものは、硬化に150℃以上の温度を必要とする。これに対し、本発明のヒドラジドをエポキシ樹脂に所定量配合したものは貯蔵安定性が良好であり、且つ100～120℃以下の温度で硬化し、無色透明で強靱な硬化物を与える。

本発明の潜在性硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し、硬化剤の活性水素当量として0.5～1.5、好ましくは0.7～1.2当量の範囲である。

本発明のヒドラジド類に適用されるエポキシ樹脂としては1分子中にエポキシ基が1個以上あるもので、周知の種々のものを挙げることができるが、例えば、多価フェノールのグリシジルエーテル類、特にビスフェノールAのグリシジルエーテル類、ビスフェノールFのグリシジルエーテル類、フェノールホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエーテル類などが挙げられる。

又、本発明のエポキシ樹脂組成物には必要に応じて、その他の硬化剤、硬化促進剤、充填剤等を添加してもよい。

とができる。



アンモニアのアクリル酸エステル3付加物(Ⅱ)の調製は、濃アンモニア水とアクリル酸エステルを約40℃で数時間攪拌することにより行なわれる。

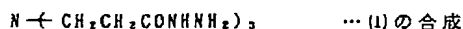
アンモニア付加させるべきアクリル酸エステルは特に限定されないが、通常アルキルエステルが使用され、特にメチルエステルが実用的である。

このようにして得られたアンモニアのアクリル酸エステル3付加物(Ⅱ)と、それに対して、3倍モル以上の抱水ヒドラジンとをメタノール溶媒中で数時間室温で攪拌するか、必要に応じて40～50℃で加熱攪拌させた後、過剰の抱水ヒドラジンと溶媒を除去し、メタノール、エタノール、水等の適当な溶媒で再結晶を行うことにより目的とするヒドラジドが得られる。

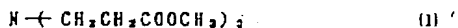
従来より知られているアジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等の二塩基酸ジヒドラジドをエポキシ樹脂に

次に実施例により、ヒドラジドの合成例を示すとともに、該化合物のエポキシ樹脂の潜在性硬化剤としての有用性について説明する。

実施例 1



電磁式攪拌装置付オートクレーブにアクリル酸メチル43g、28%アンモニア水9gを加え、攪拌下60℃にて3時間反応を行なった。反応液にエチルエーテル150mlを加え、水100mlで3回洗浄した。エーテル及び未反応のアクリル酸メチルを減圧留出した後、減圧蒸留を行ない下記物質(Ⅱ) 16.3gを得た。131.5～132.5℃(1mmHg)。



(Ⅱ) 15.5gをメタノール50mlに溶かし、抱水ヒドラジン80%水溶液12.0gを加え、40℃で1.5時間攪拌した。濃縮乾固後、残液を10

※2のエタノールに溶かし一夜放置した。析出した結晶を濾取し、エタノールで再結晶を行ない、柱状結晶8.0gが得られた。

以下分析値を示す。

融点 129℃

元素分析値

	C	H	N (%)
測定値	39.34	7.87	35.71
理論値	39.26	7.69	35.62

($C_9H_{11}N_3O_3$ として)

核磁気共鳴スペクトル (重水溶媒、DSS基準)

δ (ppm)

2.36 (6H, t, CH_2CO)

2.81 (6H, t, CH_2N)

電界脱離マススペクトル

$m/e = 276$ (M+H)⁺

実施例

第1表の配合割合にて硬化性及び貯蔵安定性を評価した。

1. 評価用試料の作成方法

第 1 表

	配合割合	1	2	3	4
本発明	※1 エポコート 828	100	100	100	100
	化合物 (II)	23			
比較例	アジピン酸グリシド		23		
	イソフタル酸グリシド			26	
	ジシアンジアミド				8

※1 シエル化学製、エポキシ当量 175～210のビスフェノールAジグリジルエーテル型液状エポキシ樹脂

第1表の配合割合にて各材料を乳鉢でよく撹り込み混和し、評価用試料とした。

2. 硬化性の評価

2-1) 示差熱分析により硬化開始温度、ピーク温度を測定した。

試料 約10mg

基準物質 α -アルミナ

昇温速度 5℃/min

2-2) ギャーオープンを用い、60分以内で硬化する温度を測定した。

3. 貯蔵安定性

40℃の恒温槽に試料を入れ、流動性のなくなるまでの日数を測定した。

得られた結果を第2表に示す。

第 2 表

評価項目	配合割合	硬化性			安定性
		硬化開始温度	ピーク温度	60分以内で硬化するに必要温度	40℃での貯蔵安定性
配合割合	配合割合1	118℃	130℃	100℃	> 2週間
	配合割合2	151	173	160	"
	配合割合3	158	192	160	"
	配合割合4	160	199	180	" (一部分層)
	本発明				
	比較例				

以上の結果より、本発明のヒドラジドは、貯蔵安定性が良好であり、特に硬化性は公知の潜在性硬化剤よりはるかに優れたものであることが理解されよう。

特許出願人 味の素株式会社